

93: 96146w Swellable resin materials. Kiya, Satsuki Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80 58,208 (Cl. C08F20/06). 30 Apr 1980, Appl. 78/130,902, 24 Oct 1978; 5 pp. Acrylic acid (I) is polycond. in water contg. NaOH, NH_4OH , etc. at pH 3-9 and 106-60° to prep. polymers having high water-absorbing power and reversible absorbing-desorbing properties. Thus, a soln. contg. 10 g I, 2.2 g NaOH, 15 g water, and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was heated at 110° and pH 3.8 to prep. a cellular soft polymer [9003-04-7] having water absorption 360 g/g.

93: 96147x Control of phenol-aldehyde condensation reactions. McCormick, Bryan Harvey (BP Chemicals International Ltd.) Eur. Pat. Appl. 10,454 (Cl. C08G8/00). 30 Apr 1980, Brit. Appl. 78/41,922, 25 Oct 1978; 8 pp. The exothermic reaction of phenols with aldehydes in the presence of Group I or II metal hydroxides or acids is controlled by adding $\geq 10\%$ (based on water) salt of a weak acid with a Group III-VIII metal. Thus, to control the polymn. of 100 g PhOH [108-95-2], 150 g 36.6% HCHO [50-00-0], and 13.3 g 10N NaOH, 27 g 42% Al lactate [18917-91-4] soln. was added. The temp. rise, which was from 80s to the b.p. in 1.5 min without Al lactate, ceased upon its addn.

93: 96148y Polyphosphazene polymers containing N-substituted amido and imido substituents. Hergenrother, William Lee; Halasa, Adel Farhan (Firestone Tire and Rubber Co.) Eur. Pat. Appl. 10,231 (Cl. C08G79/02). 30 Apr 1980, US Appl. 953,718, 20 Oct 1978; 21 pp. Phosphazene polymers with amide or imide groups bonded to P were prepd. by condensing dichlorophosphazene (d.p. 20-50,000) with a mixt. of N-substituted amide or cyclic imide and another reactive compd. in the presence of tertiary amines. Thus, 11.6 g caprolactam as the Na salt, 45.4 mL 2.58M $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ in THF, and 165.7 g 6.76% dichlorophosphazene in THF are heated 20 h at 80° to give a product with glass temp. -26°.

93: 96149z Polyorganosiloxanes. Severnyi, V. V.; Varlamova, N. V.; Rogal, E. A.; Fedotov, N. S.; Evert, G. E.; Mironov, V. F.; Pankratova, L. N.; Zheleznikova, M. V.; Goryachev, A. N. U.S.S.R. 732,296 (Cl. C08G77/06). 05 May 1980, Appl. 2,570,485, 20 Jan 1978. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (17), 97. Siloxanes having increased solvent resistance and reduced thermoplasticity with no loss in light stability are manufd. by hydrolytic polycondensation of a mixt. of organochloro- (or -alkoxy-) silanes with 0.1-50 mol% 1-[4-(trichlorosilyl)phenyl]adamantane [70402-92-5]. Overall functionality of the reaction mixt. is 2.5-2.9.

93: 96150t Anion-exchange resins. Ergozhin, E. E.; Kusainova, A. K.; Abdykalykov, T. S.; Zhuk, D. S.; Gembitskii, P. A.; Yakushkin, M. I. (Institute of Chemical Sciences, Academy of Sciences, Kazakh S.S.R.) U.S.S.R. 732,293 (Cl. C08G73/00). 05 May 1980, Appl. 2,546,308, 23 Nov 1977. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (17), 97. Anion-exchange resins with good permeability and kinetic and sorption properties are prepd. by chloromethylating $\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{-HCHO}$ resin (mol. wt. 600-900) and aminating.

93: 96151u Bisphenol A epoxy resins. Gasanzade, V. G.; Mustafaev, A. I. ("Khimprom" Sumgait Industrial Enterprises) U.S.S.R. 732,288 (Cl. C08G59/04). 05 May 1980, Appl. 2,496,332, 13 Jun 1977. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (17), 95. In epoxy resin [25068-38-6] manuf. by polycondensation of diphenylolpropane with epichlorohydrin in the presence of a catalyst, followed by sapon. with alkali, the condensation temp. is lowered and the amt. of unreacted epichlorohydrin is reduced by using as catalyst the wastewater from epoxy resin manuf., contg. NaCl 20-7, NaOH 0.5-1.5, glycerol [56-81-5] 0.1-2.0, epichlorohydrin glycerol ether 0.5-4.0, and water 65.5-78.9 wt. %.

93: 96152v Method of preparing copolymer. Rafikov, S. R.; Monakov, Yu. B.; Marina, N. G.; Duvakina, N. V.; Tolstikov, G. A.; Krivonogov, V. P.; Nurmukhametov, F. N.; Kovalev, N. F.; Tikhomirova, G. A. (Bashkir Institute of Chemistry) U.S.S.R. 730,710 (Cl. C08F236/08). 30 Apr 1980, Appl. 2,470,057, 28 Mar 1977. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (16), 89. Hydrocarbon-sol. alkyl or aryl phosphate or sulfoxide complexes of lanthanide chlorides or their mixts. are used with an organoaluminum compd. (Al compd.-lanthanide compd. molar ratio 10-100) as a catalyst for the copolymn. of isoprene with butadiene to simplify technol., improve process efficiency and rate, and increase copolymer [25102-52-7] mol. wt. The catalyst is prepd. in the presence of the comonomers at lanthanide compd.-comonomers molar ratio 0.05-10.

93: 96153w Improvements in a process for producing silicone resins. Merrill, Duane Franklin (General Electric Co.) Brit. 1,563,128 (Cl. C08G77/06). 19 Mar 1980, Appl. 76/48,438, 19 Nov 1976; 6 pp. Silicone resins with viscosity <100 cP at 140°, useful for encapsulating elec. components in an automated process, are manufd. by adding an Me_2CO -organosilane mixt. during >40 min to a heterogeneous hydrolysis mixt. to give a mixt. contg., per part of organosilane, H_2O 1.7-10, Me_2CO 0.2-5, and water-immiscible org. solvent 0.3-5 parts, and 0-1 mol C-1 aliph. monohydric alc./mol halogen of the organohalosilane.

The mixt. is maintained at <45° during mixing. H_2O is removed the acid content of the org. phase is reduced to <5 ppm, and the solvent is stripped at <120° to give a silicone resin. The organosilanes used in the 1st step are selected from an organo-trihalosilane-diorganodihalosilane mixt. (I), an optionally alkoxylate reaction product of a C-1 aliph. monohydric alc. with I, or mixt. of this reaction product with an organotrihalosilane or diorganodihalosilane contg. 1.8 organo radicals/Si atom. Thus Me_2SiCl_2 335, PhSiCl_2 593, Me_2SiCl_2 72, and Me_2CO 900 part were fed into a hydrolyzer contg. Me_2CO 900, PhMe 900, and H_2O 3000 parts. The addn. was carried out in 45 min at <45° and agitation and cooling were continued 18 min. After phase sepn. during 15 min the aq. layer was removed, and 55 parts H_2C was added to the org. phase which was agitated 5 min and sepd 1 h. PhMe was removed from the org. phase at 120° and 20 mm pressure to give a resin which was solidified and ground to particle size 30 mesh. Comps. contg. the resin were transfer-molded and baked 4 h at 400° to give products with coeff. of linear thermal expansion 25×10^{-6} in./in./°C compared with 50×10^{-6} in./in./°C for com. silicones.

93: 96154x Melamine resin and its use for producing laminated wood material and laminated molding compositions. Doerries, Peter; Piesch, Steffen; Wolf, Alfons (Cassella A.-G., Ger. Offen. 2,851,760 (Cl. C08G12/32). 12 Jun 1980, Appl. 3/ Nov 1978; 25 pp. An amine, such as $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, or $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2$, and, in some cases, an amide, such as $(\text{HCONH})_2\text{CH}_2$ [6921-98-8] or a caprolactam-formamide-HCHO reaction product, are used in the manuf. of HCHO-melamine resins which have a long pot life. The resins are esp. useful for the impregnation of decorative paper sheets in the manuf. of surface layers on particleboards. Thus, a resin was prepd. from 39% aq. HCHO 800, MeOH 75, $\text{Me}_2\text{NC}=\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 6.5, melamine 770, and caprolactam 20 g, mixed with 110 g $(\text{HCONH})_2\text{CH}_2$, and mixed with 0.9% p-toluenesulfonic acid morpholine salt to prep. a curable resin having pot life >2 wk.

93: 96155y Polyferrophosphinatosiloxanes. Shchegolikina, N. A.; Shapkin, N. P.; Bykov, V. T. (Far Eastern State University) U.S.S.R. 732,300 (Cl. C08G77/58). 16 May 1980, Appl. 2,567,774, 12 Jan 1978. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (17), 98. Heat-resistant polymers are prepd. by treating 1 part trikis(vinylsiloxydihydroxy)iron (sic) with 3 parts $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (R = Bu, Ph, nonyl) in refluxing $\text{BuOH-C}_6\text{H}_6$, followed by extn. of the product.

93: 96156z Polychromophosphinatosiloxanes. Shchegolikina, N. A.; Shapkin, N. P.; Bykov, V. T. (Far Eastern State University) U.S.S.R. 732,301 (Cl. C08G77/58). 16 May 1980, Appl. 2,567,776, 12 Jan 1978. From *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki* 1980, (17), 98. Hydrolytically stable polymers are obtained by heating 1 part trikis(vinylsiloxydihydroxy)chromium (sic) with 3 parts $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (R = Bu, Ph, nonyl) in refluxing $\text{BuOH-C}_6\text{H}_6$, with product sepn. by reppntn.

93: 96157a Device and methods for demonization of polycaprolactam. Horak, Edgardo; Casati, Alvaro; Bianucci, Giancarlo; Marafioti, Luigi; Notar-Bartolo, Silvio (SNIA VISCOSA Societa Nazionale Industria Applicazioni Viscosa, S.p.A.) Ger. Offen. 2,948,865 (Cl. C08G69/46). 19 Jun 1980, Ital. Appl. 78/30,610, 06 Dec 1978; 19 pp. Unreacted monomers and low-mol.-wt. oligomers are sepd. from molten nylon 6 [25038-54-4] in a thin-layer evaporator in vacuo, and the evapd. material is condensed by contact with molten caprolactam in vacuo.

93: 96158b Crystalline vinylidene chloride polymer powder, and compositions comprising it. Gibbs, Dale Sabin; Benson, Jack Howard; Fernandez, Reet T. (Dow Chemical Co.) Eur. Pat. Appl. 9,689 (Cl. C08F214/08). 16 Apr 1980, US Appl. 942,514, 15 Sep 1978; 33 pp. Cryst. vinylidene chloride copolymers which form polyol dispersions useful in prepn. of polyurethane foams, are prepd. by aging latexes of the copolymers until the particles are crystd., removing the particles from the latex, and dispersing in the polyol. Thus, a 5:95 Me acrylate-vinylidene chloride copolymer (I) [25038-72-6] latex was prepd., aged 5 days, coagulated with CaCl_2 , and centrifuged to give a dry powder. The I powder (200 g) was dispersed in 800 g polyether polyol to give a dispersion having particle size $\leq 100 \mu$.

93: 96159c Polyurethane latexes modified by a vinyl polymer. Aloia, Romeo R.; Kaizerman, Samuel (American Cyanamid Co.) U.S. 4,198,330 (Cl. 260-29.6R; C08L75/00). 15 Apr 1980, Appl. 349,336, 09 Apr 1973; 5 pp. Polyurethane latexes giving films with improved mech. strength are obtained by grafting a vinyl monomer or comonomers onto the latex. Thus, a latex was prepd. contg. 750 g 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid-polypropylene glycol-2,4-tolylenediisocyanate copolymer [74535-37-8], 2250 g water, and 30 mL Et_3N . Latex 170, styrene 27.6, and azobisisobutyronitrile 0.7 g were polycond. 2 h at 70°. Films cast from the latex had tensile strength 3000 psi, compared with 1200 psi for the unmodified polyurethane.

93: 96160w Removing vinyl chloride monomer from poly(vinyl chloride) resins. Cich, Frank A.; Glazer, Emmett J.; Smith, Edwin S. (Goodyear Tire and Rubber Co.) U.S. 4,205,149 (Cl.

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 732296

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 20.01.78 (21) 2570485/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 05.05.80. Бюллетень № 17

Дата опубликования описания 08.05.80

(51) М. Кл.²

С 08 G 77/06

(53) УДК 678.84
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

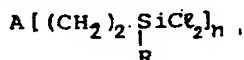
В.В. Северный, Н.В. Варламова, Е.А. Роголь, Н.С. Федотов,
Г.Е. Эварт, В.Ф. Миронов, Л.Н. Панкратова, М.В. Железникова
и А.Н. Горячев

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Изобретение относится к получению полиорганосилоксанов, содержащих адамантильные группы, которые могут быть использованы в качестве связующего для светостойких и термостойких покрытий.

Известен способ получения полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией смеси органохлор (алкокси)силанов с адамантилсодержащим хлорсиланом формулы



где R — алкил, хлор;
n = 1, 2;

при

n = 1 A = C₁₀H₁₅

при

n = 2 A = C₁₀H₁₄

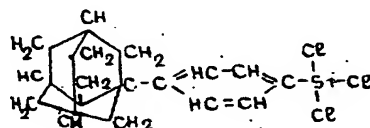
при общей функциональности исходной смеси 2,5-2,9 [1].

Покрытия на основе этих смол являются свето- и термостойкими, но не обладают достаточной бензостойкостью и твердостью при повышенной температуре.

Цель изобретения — повышение бензостойкости и понижение термопластич-

ности полиорганосилоксанов при сохранении их светостойкости.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве адамантилсодержащего хлорсилана используют соединение формулы



в количестве 0,1-50,0 мол. % от исходной смеси.

Процесс проводят при комнатной температуре. В качестве исходных органохлорсиланов могут быть использованы метилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, фенилтрихлорсилан, метилфенилдихлорсилан или их алкоксипроизводные в различных соотношениях.

Пример 1. Реакционную смесь готовят в конической колбе с пробкой простым смешением 131,56 г (0,88 моля) метилтрихлорсилана, 12,90 г (0,1 моля) диметилхлорсилана, 6,91 г

(0,02 моля) адамантилфенилентрихлорсилана и 375 мл толуола. В 4-х горлую колбу, помещенную на водяную баню и снабженную затвором с мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, соединенным с системой улавливания выделяющегося в процессе хлористого водорода, помещают 144 мл н-бутилового спирта. В капельную воронку помещают раствор реакционной смеси, который медленно, при перемешивании вводят в спирт с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах $30 \pm 5^\circ\text{C}$. После окончания ввода реакционной смеси содержимое колбы выдерживают при $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Затем продукт охлаждают до $30 \pm 5^\circ\text{C}$ и выгружают. Гидролиз полученных алкоксисиланов проводят в такой же колбе. В колбу помещают 375 мл воды, а в капельную воронку загружают продукт этерификации. Ввод алкоксисиланов в воду осуществляют при работающей мешалке с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в пределах $25 \pm 5^\circ\text{C}$. После окончания ввода продуктов этерификации содержимое колбы выдерживают 30 мин. Затем реакционной смеси дают отстояться. Нижний кислый водный слой сливают, а верхний несколько раз промывают водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр. Прозрачный бесцветный или слегка желтоватый толуольный раствор силанола помещают в колбу Вюрца, помещенную на масляную баню и снабженную термометром и обратным холодильником с приемником. Отгонку растворителя производят в вакууме водоструйного насоса при остаточном давлении 20–25 мм рт.ст. Отгонку производят до достижения содержания сухого остатка в растворе полиорганосилоксана $50 \pm 5\%$. Полученный толуольный раствор полиорганосилоксана представляет собой светложелтую прозрачную жидкость, образующую прозрачную пленку, высыхающую при 100°C .

Пример 2. Синтез полимера осуществляют по методике аналогичной примеру 1. Реакционную смесь готовят из 34,385 г (0,23 моля) метилтрихлорсилана, 3,225 г (0,025 моля) диметилдихлорсилана, 6,91 г (0,02 моля) адамантилфенилентрихлорсилана и 120 мл толуола. Для этерификации реакционной смеси берут 46,78 мл н-бутилового спирта. Для гидролиза алкоксисиланов берут 150 мл воды.

Пример 3. Реакционную смесь готовят смешением 27,84 г (0,186 моля) метилтрихлорсилана, 3,43 г (0,0266 моля) диметилдихлорсилана,

27,6 г (0,0798 моля) адамантилфенилентрихлорсилана и 250 мл толуола. Для этерификации этой смеси берут 46,8 мл н-бутилового спирта. Для проведения гидролиза образующихся алкоксисиланов берут 250 мл воды. Синтез полимера проводят аналогично примеру 1.

Пример 4. Реакционную смесь готовят смешением 74,02 г (0,35 моля) фенилтрихлорсилана, 95,5 г (0,5 моля) метилфенилдихлорсилана, 51,97 г (0,15 моля) адамантилфенилентрихлорсилана и 285 мл толуола.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, соединенным с системой для улавливания выделяющегося в процессе синтеза хлористого водорода, помещают 570 мл воды и 285 мл толуола. В капельную воронку загружают реакционную смесь. Ввод реакционной смеси осуществляют при вращающейся мешалке с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в пределах $30 \pm 5^\circ\text{C}$. После окончания ввода реакционной смеси содержимое колбы выдерживают при вращающейся мешалке в течение 30 мин. Затем дают отстояться и сливают нижний кислый водный слой. Толуольный раствор полиорганосилоксана промывают водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору. Полученный силанол фильтруют через бумажный фильтр. Избыток растворителя удаляют затем под вакуумом водоструйного насоса при остаточном давлении 20–30 мм рт.ст. до тех пор, пока содержание сухого остатка не достигнет $50 \pm 5\%$. Полученный толуольный раствор полиорганосилоксановой смолы представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость.

Пример 5. Реакционную смесь готовят из 95,50 г (0,5 моля) метилфенилдихлорсилана, 172,75 г (0,5 моля) адамантилфенилентрихлорсилана, и 500 мл толуола. Для проведения гидролиза реакционной смеси берут 800 мл воды и 300 мл толуола. Синтез полимера осуществляют по методике аналогичной примеру 4.

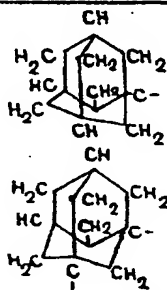
Полученные по примерам 1–5 растворы полиорганосилоксанов в толуоле наносятся на стеклянные пластины и высушиваются при 100°C в течение 2-х ч. Перед испытаниями на твердость и бензостойкость пленки лаков дополнительно запекают при 200°C в течение 2-х ч. Испытания на светостойкость проводят с незапеченными пленками, высушенными при 100°C .

Свойства пленок лаков, полученных на основе полиорганосилоксановых смол, содержащих адамантилсилоксановые звенья представлены в таблице.

При- меры	Состав адамантил- силоксизвена	Содер- жание адаман- тилсил- окси- звеньев мол. %	Светостойкость (потемнение), %					Бензо- стой- кость, движ- ки	Твердость после за- печки при 200°C, от- носитель- ные еди- ницы	
			3	7	11	17	24		при 20°C	при 100°C
1	$A_1C_6H_4SiO_{4,5}^*$	2	-	-	-	-	-	200	0,50	0,30
2	-	7	8,5	12,0	14,0	15,0	18,0	200	0,64	0,35
3	-	27	-	-	-	-	-	200	0,52	0,44
4	-	15	-	-	-	-	22,0	200	0,70	0,38
5	-	50	-	-	-	-	-	200	0,80	0,45
6	$A_2[(CH_2)_2SiO]_2^{**}$ CH ₃	2	-	-	-	-	19,5	20	0,40	0,02

* $A_1 = C_{10}H_{15}$, т.е.

** $A_2 = C_{10}H_{14}$, т.е.



Для сравнения были получены и испытаны пленки на основе полиметил-
силоксана, содержащего β-адамантил-
этилсилоксизвенья, который соответст-
вует известному (см. табл. пример 6).

Из таблицы видно, что пленки на
основе полиорганосилоксанов, получае-
мых по предлагаемому способу, обла-
дают повышенной бензостойкостью и
светостойкостью в отличие от извест-
ных.

Методика определения бензостой-
кости.

Для определения бензостойкости
50%-ные растворы полиорганосилок-
сановых смол в толуоле наносят методом
налива на стеклянные пластинки раз-
мером 120 мм x 90 мм и запекают при
200°C в течение 2-х ч. Полученные, та-
ким образом, покрытия стирают вручную
ватным тампоном, смоченным в бензине
марки "Калоша". Бензостойкость по-
крытия определяется в движках, кото-
рые совершаются тампоном до образо-
вания протира в пленке.

Методика определения светостой-
кости.

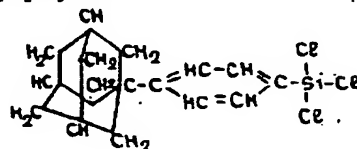
Для определения светостойкости
(стойкости к действию УФ-облучения)
исследуемые полиорганосилоксановые
смолы наносят из растворов в толуоле

на пластинки бромистого калия или
кварца и высушивают в течение 3 ч
при 120°C. Толщина образуемого по-
крытия составляет 10 мкм. Электромаг-
нитное облучение образцов проводят
полным излучением лампы ДКСН-1000
в вакуумной кювете при вакууме
 $5 \cdot 10^{-6}$ торр и 70°C. Полная экспози-
ция покрытия составляет 1100 Дж/см²
или 1 ЭСС (эквивалент солнечных суток)

Потемнение покрытий фиксируют при
 $\lambda = 418$ нм.

Формула изобретения

Способ получения полиорганосилок-
санов гидролитической поликонденса-
цией смеси органохлор(алкокси)силан-
ов с адамантилсодержащим хлорсилан-
ом при общей функциональности исход-
ной смеси 2,5-2,9, отличаю-
щийся тем, что, с целью повыше-
ния бензостойкости и понижения термо-
пластичности при сохранении свето-
стойкости, в качестве адамантилсодер-
жащего хлорсилана используют соедине-
ние формулы



в количестве 0,1-50 мол.% от исходной смеси.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР
№ 535322, кл. С 08 G 77/06, 1975
(прототип).

Редактор Н. Шильникова Составитель В. Комарова
Техред М. Петко Корректор В. Синицкая

Заказ 1536/4

Тираж 549

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП 'Патент', г. Ужгород, ул. Проектная, 4